

고분자 전해질 연료전지의 MEA 제조방법에 따른 성능비교

조 용훈, 조 윤환, 박 인수, 최 백범, 정 대식, 성 영은

The effect of MEA fabrication procedure on PEMFC performance

Yong-Hun Cho, Yoon-Hwan Cho, In-Su Park, Baek Choi, Dae-Sik Jung, Yung-Eun Sung

Key words : PEMFC(고분자 전해질 연료전지), MEA(막-전극 결합체), Direct coating method(직접 코팅법), Hot pressing method(가열 압착법)

Abstract : The PEMFC behavior is quite complex and is influenced by several factors, including composition and structure of electrodes and membrane type. Fabrication of MEA is important factor for proton exchange membrane fuel cell. MEA of PEMFC with hot pressing and direct coating method were prepared, and performances were evaluated and compared each other. The effect of MEA preparation methods, hot pressing methods and direct coating methods, on the cell performance was analyzed by impedance spectroscopy and SEM. The performance of PEMFC with direct coating method was better than with hot pressing method because membrane internal resistance and membrane-interfacial resistance were reduced by elimination of hot pressing process in MEA fabrication. In addition the micro structure of MEA with direct coating method reveals uniform interface between membrane and catalyst layer.

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지를 이용한 화학에너지 변환기술은 메탄올이나 수소 등의 화학연료를 전기에너지로 직접 바꾸는 고효율, 무공해, 무소음의 첨단 발전기술로서, 기존의 내연기관에 비해 1.5배 이상의 에너지변환 효율을 갖고 있을 뿐만 아니라 유독한 대기오염 물질을 전혀 배출하지 않는 장점을 갖고 있다. 특히 전해질 누출이 없고 큰 압력차에 대한 내구성, 스택 디자인의 간편성 등의 장점으로 인하여 자동차나 이동전원에 가장 적합한 형태로 판단된다.⁽¹⁾

고분자 전해질 연료전지의 기본구조는 Fig. 1과 같이 고분자 전해질 막을 중심으로 양단에 다공질의 지지체가 있으며 지지체와 막 사이에 수소산화 반응과 산소환원 반응을 촉진하는 촉매가 각각 도포되어 있으며 산화극 쪽으로 수소가 공급되어 양이온과 전자가 생성되며 양이온은 고분자 전해질 막을 통하여 환원극으로 이동하여 환원극 쪽으로 공급되는 산소와 결합하여 물을 생

성하게 되고 전자는 외부회로를 통하여 환원극 쪽으로 도달해서 반응에 참여하게 된다.⁽²⁾

고분자 전해질 연료전지 성능의 향상을 위해서는 수소의 산화반응과 산소의 환원반응을 일으키는 촉매 제조기술과 수소의 산화반응에 의해 생성되는 양이온을 환원극으로 전달하는 이온전도성 고분자막제조기술, 그리고 촉매층을 지지해주면서 동시에 공급되는 가스의 원활한 전달을 돕는 기체확산층과 지지체 제조기술 같은 연료전지 소재기술이 있다. 그리고 제조된 전극과 고분자막을 조합하는 막전극어셈블리(MEA: Membrane Electrode Assembly) 제조기술이 있다. 연료전지 성능에 큰 영향을 미치는 MEA제조기술을 향상함을 통해 기존의 연료전지 소재들로 만들어지고 있는 연료전지 성능을 향상시킬 수 있다.⁽³⁾

MEA제조기술의 향상이란 MEA의 구조를 최적화시키는 기술이라 할 수 있다. MEA제조 방법은

1) 서울대학교 화학생물공학부
E-mail : yhun00@snu.ac.kr
Tel : (02)880-9123 Fax : (02)880-9123

전통적으로 전극과 전극사이에 고체 고분자막을 넣고 고온, 고압으로 접합시키는 가열압착법이 있다. 이 방법은 전극과 막 사이에 Ionomer 도포시에 그 균일함에 문제가 있고 그로 인해 막과 전극사이의 계면저항이 증가함에 따라 전지성능에 치명적인 감소를 가져온다. 따라서 현재는 막에 촉매와 Ionomer를 스프레이로 직접 도포한 후에 지지체를 접합시키는 직접코팅법이 많이 시도되고 있다. (4)

직접코팅법을 통하여 막과 전극사이의 계면저항을 줄일 수 있으며 Ionomer의 균일한 도포를 통해서 MEA의 구조적 안정성을 확보 할 수 있다. 본 연구는 가열압착법과 직접코팅법을 이용하여 각각 MEA를 제조한 후 SEM(Scanning Electron Microscopy)을 통해 구조를 확인하고 Impedance spectroscopy를 통해 계면저항을 비교하였으며, 연료전지 성능 평가 장치를 이용하여 각각의 단위전지 성능을 평가했다.

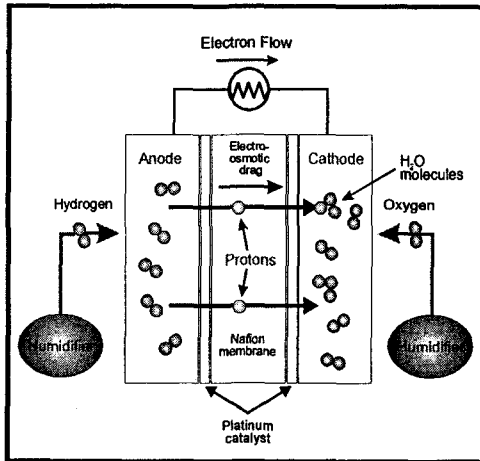


Fig. 1 Schematic diagram of PEMFC structure

2. 실험

2.1 촉매 슬러리 제조

촉매로는 미세한 탄소 입자(Vulcan XC)에 백금이 분산된 Pt/C(E-TEK)를 사용하였으며, Ionomer 로는 5% Nafion solution (Dupont), 분산제로는 IPA(Isopropyl alcohol)과 초순수를 사용하였다.

분산제에 일정한 무게 비율로 Fig. 2처럼 촉매와 Ionomer를 혼합해서 촉매 슬러리를 제조 하였으며 슬러리 내 촉매의 고른 분산을 위해 각각 별도로 초음파처리를 하였다.

2.2 전극 및 MEA제조

가열압착법을 이용하여 MEA를 제조하기 위하여 제조된 촉매슬러리를 30 nm 크기의 입자를 갖는 탄소 블랙의 미세분말(Vulcan XC-72)과 Teflon 용액으로 만들어진 상용 기체확산층(Gas Diffusion Layer, E-TEK)위에 스프레이를 이용하여 분사하고 그 위에 다시 Ionomer를 도포하여 전극을 제조하였다. 제조된 전극과 전극 사이에 전처리 과정을 한 고분자막을 넣고 120°C에서 3분 동안 70 atm의 압력으로 가열압착해서 MEA를 만들었다.

직접코팅법을 이용하여 MEA를 제조하기위해 제조된 촉매슬러리를 전처리 과정을 한 Nafion 112 양쪽 면에 스프레이를 이용하여 직접 도포하였다. 촉매슬러리를 효과적으로 고분자막에 도포하기 위하여 50°C의 핫플레이트 위에서 분사했다. 양면에 촉매가 도포된 고분자막을 두개의 기체확산층 사이에 넣고 MEA를 만들었다.

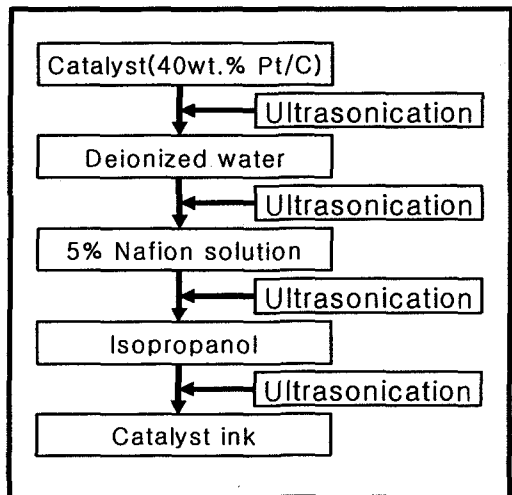


Fig. 2 Flow diagram for fabrication of catalysts ink

2.3 단위전지 성능평가

제조된 MEA의 성능을 비교하기 위해서 MEA를 단위전지에 장착하고 동일한 압력으로 체결 하였다. 단위전지의 유효 면적은 전극의 면적과 동일한 5 cm² 이며 성능 측정을 위하여 전류 부하기를 이용하여 전지의 전압과 전류를 측정하였다. 전체적인 성능 평가 시스템의 구성은 Fig. 3과 같다. 전지의 운전조건은 산화극과 환원극 각각 수소와 산소를 양론비 1.5/2.0으로 공급하였으며, 단위전지 온도는 65°C로 유지 산화극과 환원극

은 각각 70°C와 75°C의 온도 가습을 유지하고, 작동 압력은 상압으로 하였다.⁽⁵⁾

Impedance spectroscopy를 사용하여 각각의 MEA 저항을 비교하였으며, SEM(Scanning Electron Microscopy)를 통하여 MEA의 구조를 비교하였다.

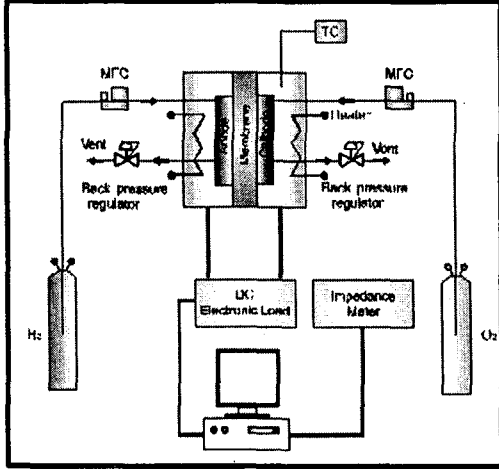


Fig. 3 Schematic diagram of the unit cell performance test station

3. 결과 및 고찰

3.1 Impedance 분석

Fig. 4는 MEA제조 방법에 따른 MEA의 저항을 임피던스 분석을 수행하여 비교하였으며, 저항 과전압 영역인 0.5 V의 정전위, 주파수 15000 ~ 10 Hz 범위에서 임피던스 값을 실수부 및 허수부로 나타내는 Nyquist 도시법을 사용했다. 일반적으로 high frequency 영역의 임피던스 값은 고분자막 저항에 해당하고 low frequency 영역은 고분자전해질 연료전지 운전 시 전해질에 의한 내부저항과 산소환원 반응에 의한 고분자막-전극 계면에서의 저항을 측정하고 비교할 수 있었다. 즉, 가열압착에 의한 고분자막의 저항, 고분자막-전극 계면저항의 변화를, 가열압착 공정을 하지 않은 직접코팅법으로 제조한 MEA와 비교할 수 있다.⁽⁶⁾

가열압착법으로 제조한 MEA의 고분자막 저항은 $0.089 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 직접코팅 법으로 제작한 MEA 고분자막저항 $0.081 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 보다 높게 나왔으므로 가열압착에 의하여 고분자막저항이 증가했다고 판단할 수 있으며, 고분자막-전극 계면저항 역시 가열압착법으로 제조한 MEA의 값이 0.260Ω

$\cdot \text{cm}^2$ 로 직접코팅 했을 때의 $0.165 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 보다 높게 나와서 가열압착에 의해 고분자막-전극 계면저항이 증가했다고 판단 할 수 있다.

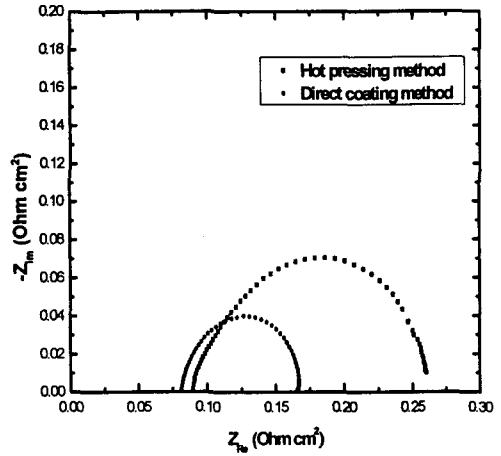


Fig. 4 Effect of hot pressing and direct coating method on the impedance behavior of a PEMFC with electrode and Nafion 112 membrane at 0.5 V

3.2 SEM 분석

Fig. 5와 Fig 6.은 가열압착법과 직접코팅법으로 각각 제조한 MEA를 1500배로 확대한 SEM 사진이다. 보이는 것과 같이 Fig. 5에서는 압착을 하지 않았기 때문에 막의 두께가 $50 \mu\text{m}$ 정도로 일정하게 유지 된 것을 알 수 있다. 반면 Fig. 6의 가열압착을 해서 제조한 MEA의 경우 막 두께가 30%정도로 줄었으며 성능 테스트 후 촉매층과 막이 분리되는 현상을 볼 수 있었다.

Fig. 5에서 볼 수 있듯이 촉매층이 막에 비교적 얇은 두께로 도포된 것을 확인 할 수 있었다. Fig. 6의 경우는 가열압착에 의하여 촉매층이 막을 파고든 것을 확인 할 수 있었으며, 촉매층과 기체확산층, 지지층이 서로 섞이고 눌리는 현상을 확인 할 수 있었다. 이것은 가열압착에 의하여 기체확산층과 지지층의 기공이 무너지는 것이라고 말할 수 있으며 때문에 연료전지 운전 시 반응기체의 원활 한 공급을 방해해서 물질전달 과전압 영역에서 연료전지 성능의 저하를 가져온다.

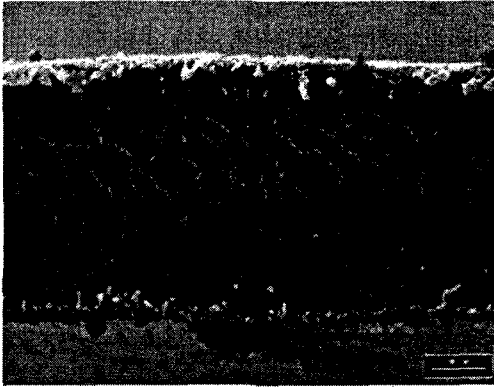


Fig. 5 SEM photographs of the cross-sectional area of the direct coating MEA

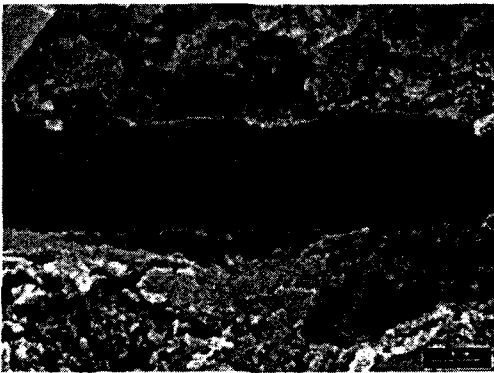


Fig. 6 SEM photographs of the cross-sectional area of the hot pressing MEA

3.2 단위전지 성능평가

MEA 제조 방법에 따른 고분자 전해질 연료전지의 단위전지 성능 평가 결과를 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. 단위전지의 운전조건을 고정하고 MEA만 바꾸었을 때의 결과로써 MEA 제조방법에 따른 성능의 변화를 알 수 있었다.

OCV(Open Circuit Voltage)는 각각 0.945, 0.970 V로 직접코팅법으로 제조한 MEA 가 높았으며, 0.5 V에서의 전류밀도는 1.23, 1.56 A/cm² 였으며 0.3 V에서의 전류밀도 역시 2.20, 2.58 A/cm² 로 직접코팅 법으로 제조한 MEA의 성능이 더 높았다. Fig. 7과 Fig. 8에 따르면 활성화 과전압 영역에서는 거의 비슷한 거동을 보인다. 하지만 저항 과전압 영역에서부터 가열압착법을 사용한 MEA의 성능이 직접코팅법을 사용하여 제조한 MEA보다 성능이 감소함을 알 수 있다. 이는 저항 과전압 영역에 중요한 영향을 끼치는 고분자막저항과 고분자막-계면 저항의 증가로 인하여 성능의 감소를 가

져왔다고 판단할 수 있다. 다시 말해서 가열 압착에 의한 저항 증가를 직접코팅법을 사용해서 개선할 수 있음을 알 수 있다. (7,8)

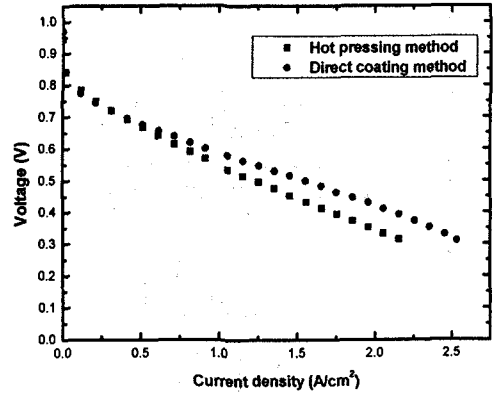


Fig. 7 Effect of hot pressing and direct coating method on the current density of a PEMFC

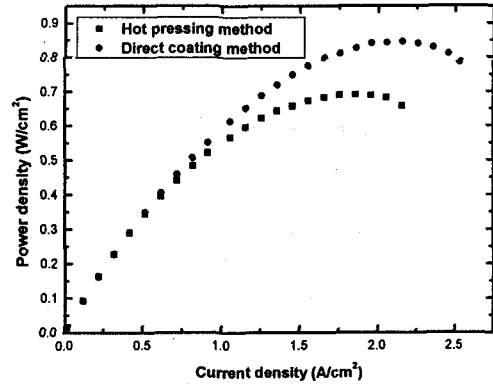


Fig. 8 Effect of hot pressing and direct coating method on the power density of a PEMFC

4. 결론

두 가지 MEA 제조방법, 가열압착법과 직접코팅법이 고분자 연료전지 성능에 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위하여 각각의 방법으로 MEA를 제조한 후 연료전지 성능 평가 장치로 단위전지 성능을 평가해 보았다. 그리고 Impedance Spectroscopy로 MEA의 계면저항을 측정하여 비교했으며, SEM 사진을 통하여 MEA구조를 분석 할 수

있었다. 위와 같은 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 가열압착법을 사용하면 직접코팅법으로 MEA를 제조할 때보다 고분자막과 고분자막-전극 계면 저항을 증가시킨다.

(2) 가열압착법을 사용하면 고온, 고압으로 압착하기 때문에 MEA의 두께는 줄지만 기체 확산층과 촉매층, 지지층이 서로 섞이고 놀림에 의해 MEA 성능은 감소한다.

(3) 단위전지 성능평가의 결과 가열압착법보다 직접코팅 법으로 MEA를 제조하는 것이 고분자 전해질 연료전지의 성능을 향상 할 수 있다.

cells", Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 503, pp. 57-68

References

1. 이정규, 하응용, 홍성안, 전해수, 임태원, 오인환, "촉매층의 제조 방법이 고분자 전해질 연료전지의 성능에 미치는 영향", Journal of the Korean Institute of Chemical Engineering, Vol. 39, pp 109-115
2. Ciureanu, M., Mikhailenko, D., Kaliaguine, "PEM fuel cells as membrane reactors: kinetic analysis by impedance spectroscopy", Catalysis Today, Vol. 82, pp. 195-206, 2003
3. Siroma, Z., Sasakura, T., Yasuda, K., Azuma, M., Miyazaki, Y., "Effects of ionomer content on mass transport in gas diffusion electrodes for proton exchange membrane fuel cells", Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 00, pp 1-6, 2003
4. Jeongnam, H., Gugon, P., Younggi, Y., Taehyun, Y., Wonyong, L., Changsoo, K., "A new evaluation method of anode/cathode used for polymer electrolyte membrane fuel cell", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 28, pp. 609-613
5. Larminie, J., Dicks, A., "Fuel cell Systems Explained", John Wiley and Sons, LTD, England, 2000
6. Bard, A., Faulkner, L., "Electrochemical Methods", John Wiley and Sons, LTD, USA, 2001
7. 백운기, 박수문, "전기화학", 청문각, 2001
8. Freire, T., Gonzalez, E., "Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel